

RF 스퍼터 증착과 후속 열처리에 의한 $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 박막의 상형성 거동과 전기전도 특성

이승현¹, 선호정^{1,a}

¹ 군산대학교 신소재공학과

Phase Formation Behavior and Electrical Conduction Properties of $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ Thin Films Prepared by RF Sputtering Followed by Annealing

Seung-Hyun Lee¹ and Ho-Jung Sun^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received July 17, 2014; Revised July 23, 2014; Accepted July 24, 2014)

Abstract: Thin films of cubic $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$, which is one of the sodium tungsten bronze, were fabricated by rf sputtering for the electrode applications in integrated sensors and actuators. A single-phase cubic $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ sputtering target of power type was prepared by conventional solid-state reaction. Thin films were deposited from the powder target, and the as-deposited films were amorphous, thus they annealed by tube furnace or RTP for crystallization. Thin films having cubic phase Na_xWO_3 were fabricated by the optimization of sputtering and post-annealing conditions, but single-phase cubic $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ thin films were not obtained. Although the films were not in single phase, they had good electrical conduction properties showing electrical resistivities of $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ order.

Keywords: $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$, Sodium tungsten bronze, Thin film, rf sputtering, Electrical conduction

1. 서 론

WO_3 (tungsten trioxide)는 WO_6 팔면체가 꼭지점을 공유하며 연결되어 있는 ReO_3 와 유사한 3차원 구조를 이루는데, 이상적인 ReO_3 구조에 비하여 WO_6 팔면체가 약간 틀어져 있는 구조를 지니고 있다. WO_6 팔면체 사이에 알칼리 또는 알칼리토금속 양이온이 수용되어 페로프스카이트 (perovskite)와 유사한

구조가 만들어지는데 이를 텅스텐 브론즈 (tungsten bronze)라 부른다. 삽입된 양이온에 따라 여러 가지 텅스텐브론즈가 가능하며 그 중에서 Na가 삽입된 Na_xWO_3 (sodium tungsten bronze)가 Na 조성에 따라 다양한 전기전도 및 광학적 특성을 나타내어 관심을 받아 왔다 [1].

Na_xWO_3 는 $x = 1$ 인 이상적인 페로프스카이트 구조가 되기는 어려우며 일반적으로 $0 < x < 1$ 인 비화학양론적 (nonstoichiometric) 화합물을 이루는 것으로 알려져 있다. Na_xWO_3 는 x 가 변함에 따라 결정구조 대칭성에 일련의 변화가 나타나며 이에 연관된 전기전도 및 광학적 특성을 보인다. x 가 0에서부터 1로 증가함에 따라 결정 구조는 monoclinic, orthorhombic,

a. Corresponding author: hjsun@kunsan.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

tetragonal, cubic 순으로 변하는데, $x=0.25$ 부근에서 비금속-금속 전기전도 전이가 나타나며 $x=0.4$ 부근에서 tetragonal-cubic 상전이가 일어난다 [2,3]. 이에 따라 $0.4 < x < 1$ 에서 나타나는 cubic Na_xWO_3 는 금속 전기전도 특성을 지니는 양도체가 된다 [4,5].

압전체, 강유전체와 같은 기능성 재료 중 특성이 우수한 재료는 페로스카이트 구조를 지니는 경우가 많다. 이러한 재료를 집적화 센서 및 액츄에이터 소자에 적용하기 위해서는 재료의 박막화가 필수적인데, 페로스카이트 구조와 동일하거나 유사한 구조의 박막 전극을 사용하면 기능성 재료가 우수한 특성을 나타낼 가능성이 있다. $0.4 < x < 1$ 조성의 cubic Na_xWO_3 는 비화학양론적 조성을 지니지만 그 구조가 페로스카이트와 유사하며 전극으로 사용할 수 있을 정도의 양호한 전기전도도를 가지고 있다. 따라서 기능성 재료의 박막 전극으로 적용하기 위해 cubic Na_xWO_3 박막화 연구를 수행해 볼 가치가 있다. 그러나 cubic Na_xWO_3 박막에 대한 연구는 찾아보기 어렵다. 이전의 연구에서 rf 스퍼터법을 사용하여 $x=1$ 과 0.75인 박막 Na_xWO_3 에 대한 연구를 수행한 바 있으며 상형성 거동과 전기전도 특성을 보고한 바 있다 [6].

본 연구에서는 동일한 증착법을 사용하여 $x=0.6$ 인 $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 박막 제조를 시도하였으며 박막 제조 공정에 따른 상형성 거동과 박막의 전기전도 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 스퍼터 타겟 제조

$\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 조성의 박막을 rf 스퍼터법으로 증착하기 위해서 스퍼터용 분말 타겟을 제조하였다. 타겟 분말을 합성하기 위한 출발 물질로는 Na_2CO_3 와 WO_3 분말을 사용하였다. 두 분말을 지르코니아 불을 사용한 습식 볼밀 법으로 24시간 동안 혼합한 후 오븐에서 100°C , 24시간 동안 건조하였다. 건조된 혼합 분말을 튜브 전기로를 이용하여 하소를 실시하여 상 합성을 진행하였다. 하소는 2가지 방법을 사용하였다. 우선 $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기 하에서 600°C 와 650°C 에서 10시간 동안 하소하는 방법을 사용하였고, 다른 방법으로는 대기 분위기에서 600°C , 4시간 동안 하소한 후 $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기에서 650°C , 10시간 동안 추가 열처

리를 실시하여 상전이를 유도하는 방법을 사용하였다. 하소된 분말의 상은 X-선 회절 분석을 실시하여 확인하였으며, 직경이 3 inch인 원형 몰드 (mold)에 넣고 압축하여 기계적으로 압착된 분말 타겟을 제작하여 스퍼터 장비에 장착하였다.

2.2 박막 제조

준비된 분말 스퍼터 타겟을 이용하여 rf 스퍼터법으로 박막 증착을 실시하였다. 박막증착 시 기판 온도는 200°C 로 설정하였고, 작업 가스로 Ar을 50 sccm 주입하여 3 mTorr 압력을 유지하였다. 직경 3 inch 타겟에 전력 (power) 200 W를 인가하여 30분 간 증착을 실시하였다. 기판으로는 Si 단결정 기판 위에 열산화막 SiO_2 가 100 nm 두께로 성장된 것을 사용하였다.

200°C 기판 온도에서 박막을 증착하였기 때문에 스퍼터 직후 박막은 결정화되지 못하고 비정질 상태였다. 따라서 박막을 결정화시키기 위하여 열처리를 실시하였다. 결정화 열처리는 일반적인 튜브 전기로를 사용한 방법과 짧은 시간 열처리가 가능한 급속 열공정법 (rapid thermal processing, RTP) 2가지 방법으로 실시하였다.

튜브 전기로를 이용한 경우에는 우선 Ar 분위기에서 700°C , 800°C , 900°C 온도로 10시간 동안 열처리를 실시하여 결정화를 시도하였으며 또한 스퍼터 타겟 분말 제조 시에 적용하였던 대기분위기 열처리에 이은 $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기 열처리 방법도 타겟 제조 시와 동일한 공정 조건으로 실시하였다. RTP법을 사용한 경우에는 Ar 또는 진공 (10^{-3} Torr) 분위기에서 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 온도 구간으로 2분 동안 열처리를 실시하였다.

열처리된 분말의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였는데, 스퍼터 타겟 분말 제조 시와는 달리 박막의 결정상 분석에 보다 적합한 저각주사법 (glancing angle scanning)을 적용하였다. 박막의 단면과 표면을 관찰하기 위해서 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)을 사용하였으며 박막의 두께 방향 성분 분석을 위하여 SIMS (secondary ion mass spectroscopy) 분석을 실시하였다. 박막의 전기전도 특성은 상온에서 비저항을 측정하여 평가하였는데, 비저항은 4 탐침법으로 면저항을 측정한 후에 박막의 두께를 곱하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 스퍼터 타겟 제조

$\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 이 전기적 중성을 유지하기 위해서는 W 이온의 40%는 +6가이고, Na^+ 이온에 의해 나머지 60%는 +5가로 존재하여야 한다. 따라서 $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 상을 합성하기 위해서는 W이 모두 산화되어 +6가가 되지 않도록 산소분위기 하소는 피해야 한다. 더욱이 출발물질인 WO_3 에서 W은 모두 +6가를 이기 때문에 +6가 W 이온의 일부를 +5가로 환원시키기 위하여 5% H_2/Ar 분위기에서 하소를 실시하였다. 온도는 600°C와 650°C였으며 10시간 동안 하소를 실시하였다. 하소한 분말에 대해 X선 회절 분석을 실시하여 회절 패턴을 그림 1에 나타내었다.

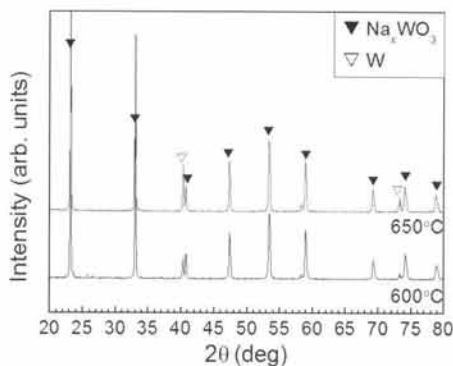


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the powders calcined by a tube furnace in 5% H_2/Ar atmosphere at various temperatures for 10 h.

회절 패턴에서 알 수 있듯이 600°C와 650°C로 하소한 경우 모두 대부분의 상은 cubic 구조의 Na_xWO_3 였으나 부분적으로 금속 W이 석출되어 혼재된 상태를 보였다. 이는 5% H_2/Ar 분위기가 cubic Na_xWO_3 상합성에 효과적이기는 하나 환원성이 과도함을 의미한다. 형성된 Na_xWO_3 상은 W 석출에 의해 원래 의도했던 $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 상에서 x가 0.6보다 높은 상으로 볼 수 있다.

Na-W-O 시스템에는 다양한 조성의 상이 존재한다. 따라서 우선 산소 분위기에서 하소를 실시하여 W이 +6가로 완전히 산화된 상태의 안정된 상을 합성한 후 환원분위기에서 추가로 열처리를 실시하여 부분적으로 W을 환원시킴으로써 Na_xWO_3 으로 상전이

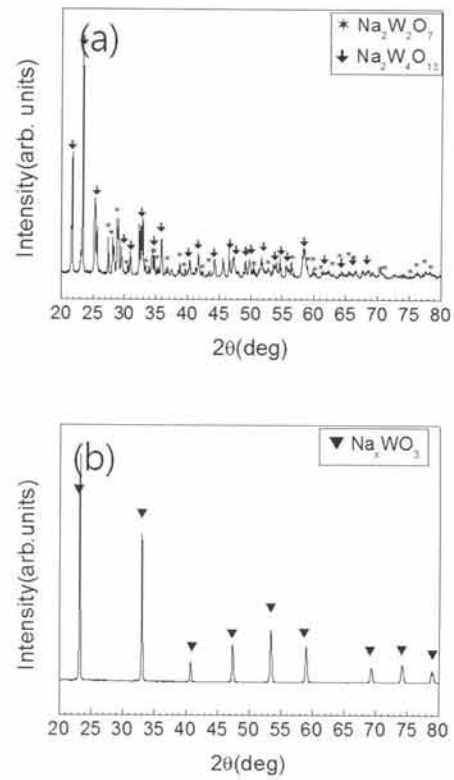


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders (a) calcined at 600°C in air for 4 h and (b) followed by annealing at 650°C in 5% H_2/Ar atmosphere for 10 h.

를 유도하는 것이 $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 단일상을 만들기 위한 하나의 방안이 될 수 있다. 이에 따라 대기분위기에서 600°C, 4시간 동안 하소한 후 이어서 5% H_2/Ar 분위기에서 650°C, 10시간 열처리를 실시하였다. 각 열처리 단계별 형성된 상을 조사하기 위하여 열처리 단계마다 X-선 회절 분석을 실시하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2(a)는 대기분위기에서 하소한 분말의 X-선 회절 패턴이다. W의 산화수가 모두 +6인 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 과 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 상이 혼재되어 합성되었는데 이는 예상된 결과라 할 수 있다. 그림 2(b)는 이 분말을 환원분위기인 5% H_2/Ar 에서 650°C, 10시간 동안 추가로 열처리를 실시한 후 수행한 X-선 분석 결과로서 혼재된 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 과 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 상이 모두 $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 로 상전이가 된 것을 알 수 있다. 이와 같이 대기분위기-수소 분위기 2단계 하소를 통해 $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 단일상 분말을 합성할 수 있었으며 이 공정 조건을 사용하여 분말 스퍼터 타겟을 제조하였다.

3.2 박막 제조

스퍼터용 분말 타겟을 이용하여 박막 증착을 진행하였다. 스퍼터 공정 중에서도 모든 W이 +6가로 산화되는 것을 방지하기 위하여 Ar 가스만을 사용하여 스퍼터를 실시하였다. 증착 조건은 기판온도 200°C, 작업압력 3 mTorr였으며 균일한 박막을 얻을 수 있었다. 그러나 기판온도 200°C는 세라믹 박막을 결정화시키기에 충분히 높은 온도가 아니기 때문에 비정질 상이 나타났으며 결정화 열처리가 필요하였다.

우선, 튜브 전기로를 사용하여 열처리를 실시하였다. 앞에서 스퍼터 타겟 제조 시 5% H_2/Ar 분위기 하소를 실시하였을 때 환원성이 과도하여 금속 W이 석출된 것을 고려하여 박막 열처리 시에는 환원성이 약한 Ar 분위기에서 열처리를 실시하였다. 700°C~900°C 온도 구간에서 10시간 동안 열처리하여 결정화시킨 후 X-선 회절 분석을 실시하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

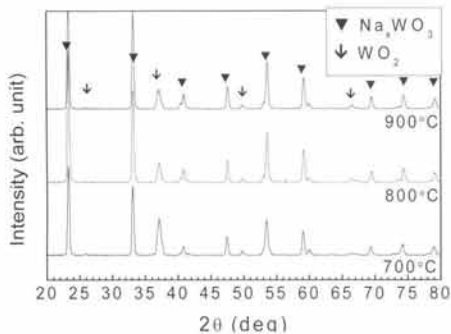


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the thin films annealed by a tube furnace in Ar atmosphere at various temperatures for 10 h.

그림에서 알 수 있듯이 모든 열처리 온도 조건에서의 회절 패턴은 유사하였으며 주로 cubic 구조의 Na_xWO_3 상이 형성되어 있다. 그러나 비록 금속 W이 나타나지는 않았지만 WO_2 상이 섞여있다. WO_2 에서 W의 산화수는 +4로서 이 결과도 Ar 열처리가 여전히 환원성이 과도함을 의미한다.

Ar 결정화 열처리에 의해서 $Na_{0.6}WO_3$ 단일상을 얻을 수 없었기 때문에 스퍼터 타겟 제조 시 단일상 합성이 가능했던 대기분위기-수소분위기 2단계 하소 방법과 동일한 조건의 열처리를 실시하였다. 각 열처리 단계 진행 후 X-선 회절 분석을 실시하여 그림 4에 결과를 나타내었다.

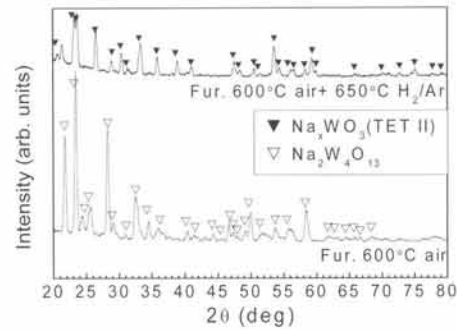


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the thin films annealed at 600°C in air for 4 h and followed by annealing at 650°C in 5% H_2/Ar atmosphere for 10 h.

먼저 대기 분위기에서 600°C, 4시간 열처리 후의 회절 패턴을 보면 $Na_2W_4O_{13}$ 상이 형성되었으며 추가로 5% H_2/Ar 분위기에서 650°C, 10시간 열처리하면 tetragonal Na_xWO_3 상으로 상전이가 일어났음을 알 수 있다. 이러한 상형성 거동은 타겟 분말 제조의 경우와 다른 결과이다. 타겟 분말 합성에서는 1단계 하소 후 $Na_2W_4O_{13}$ 상과 $Na_2W_2O_{13}$ 상이 혼재되어 있었지만 박막에서는 $Na_2W_4O_{13}$ 상으로만 결정화가 이루어 졌다. $Na_2W_4O_{13}$ 상에서 Na:W의 몰비는 0.5:1이다. 타겟 조성의 몰비가 0.6:1이고, 이 조성이 박막으로 전사되기 때문에 형성된 박막으로부터 일부 Na이 유실된 것으로 생각해 볼 수 있다. 또한, 5% H_2/Ar 분위기 후속 열 공정을 거쳐 생성된 tetragonal 상은 Na_xWO_3 (sodium tungsten bronze)가 Na 조성 변화에 따라 나타내는 일련의 상 중 tetragonal II (TET II)로 알려진 상으로서 Na의 조성 x가 0.3~0.4 사이에서 나타는 것으로 보고 되어 있다 [1-3]. 따라서 후속 열처리 후에도 Na가 유실되었다고 생각할 수 있기 때문에 열처리 중 상당한 Na가 하지 기판으로 확산한 것으로 의심되었다.

Na의 확산을 확인하기 위해 SIMS 분석을 실시하였으며 박막의 단면과 평면 형상을 FE-SEM으로 관찰하였다. SIMS 분석에 의한 박막 깊이 방향의 원소 분포를 그림 5에, 그리고 FE-SEM 사진을 그림 6에 나타내었다. 그림 5(a)의 SIMS 결과에서 Na의 분포 선을 보면 Na가 기판 쪽으로 일부 확산되어 있음을 확인할 수 있다. 그림 5(b)의 5% H_2/Ar 분위기 후속 열처리 후에 Na가 더욱 확산되었고, 하지 기판의 Si도 Na_xWO_3 박막 쪽으로 상당히 확산되어 있으며 상호 확산에 의해 박막의 두께가 증가한 모습을 보인다.

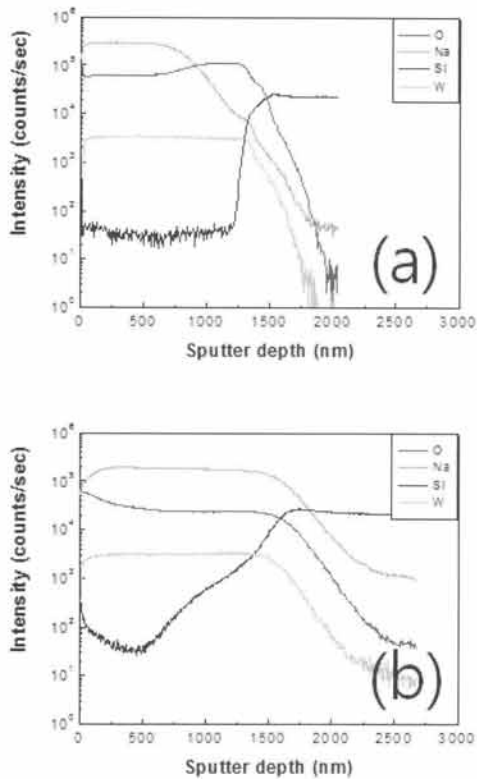


Fig. 5. SIMS depth profiles of the thin films (a) annealed at 600°C in air for 4 h and (b) followed by annealing at 650°C in 5%H₂/Ar atmosphere for 10 h.

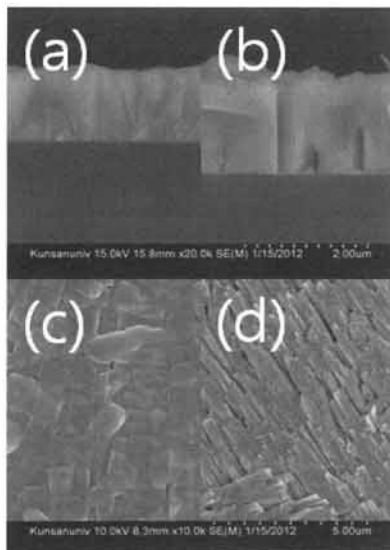


Fig. 6. Cross-sectional FE-SEM images of the thin films (a) annealed at 600°C in air for 4 h and (b) followed by annealing at 650°C in 5%H₂/Ar atmosphere for 10 h. (c) and (d): plane-view images of (a) and (b), respectively.

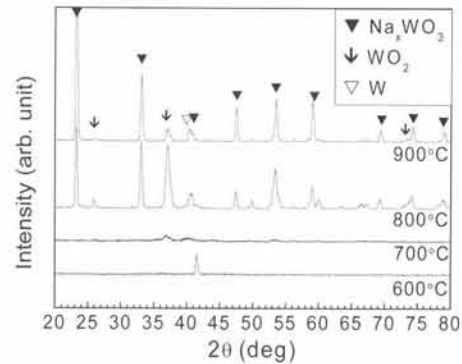


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the thin films annealed by RTP in Ar atmosphere at various temperatures for 2 min.

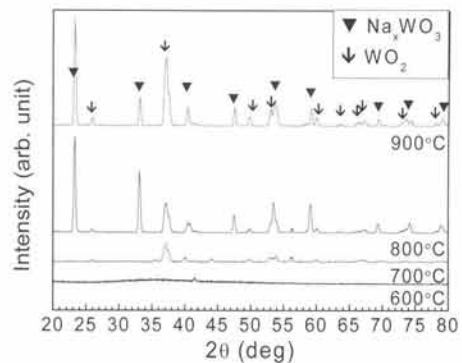


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the thin films annealed by RTP in vacuum at various temperatures for 2 min.

이는 그림 6(a)와 6(b)의 단면 SEM 사진과도 연관되어진다. FE-SEM 평면 사진인 그림 6(c)와 6(d)는 각각 Na₂W₄O₁₃ 박막과 TET II Na_xWO₃ 박막의 미세 구조를 보여주는데, TET II Na_xWO₃ 박막은 벌크 재료 연구에서 보고된 것과 유사한 길쭉한 모양의 TET II 결정 모습을 나타냈다 [7]. 이상의 결과에서와 같이 타겟 분말 제조 시에 적용하였던 산소분위기-수소분위기 2단계 하소법으로는 Na의 하지 기관으로의 확산 때문에 cubic Na_xWO₃ 박막을 얻을 수 없었다. 스퍼터 증착 후 박막 간 상호 확산을 최소화하면서 결정화시키기 위하여 열처리 시간이 짧은 RTP를 적용하였다.

RTP 열처리의 경우에도 W의 과도한 환원을 피하기 위하여 5%H₂/Ar 분위기 보다는 Ar 분위기를 적용하였다. 또한, 저진공 펌프를 이용한 mTorr 수준의 진공분위기 열처리도 실시하였다.

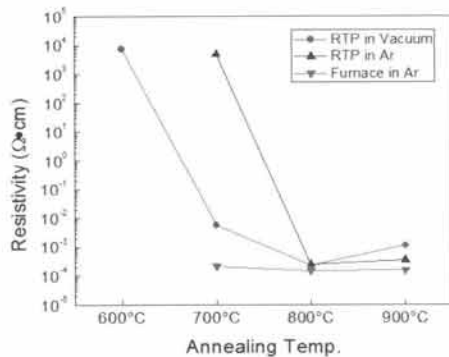


Fig. 9. Resistivities of the thin films annealed by furnace and RTP at various temperatures.

Ar 분위기와 진공분위기 열처리 후 박막의 X-선 회절 분석 결과를 각각 그림 7과 그림 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 RTP 처리의 경우 700°C까지는 거의 결정화되지 않았으며 800°C 이상의 온도에서 결정화가 이루어졌다. 전기로 열처리에 비해 높은 온도에서 결정화되었는데 이는 RTP 특성인 짧은 열처리 시간에서 오는 일반적인 현상이다. Ar 분위기와 진공분위기 RTP 처리 박막 모두 유사한 상형성 거동을 나타내었다. 튜브 전기로 열처리 결과와 유사하게 주로 cubic Na_xWO_3 결정상이 나타났으나 단일상이 되지는 않고 WO_2 상이 혼재되어 있다. Ar 분위기 900°C RTP 처리에서는 금속 W이 부분적으로 관찰되기도 하였다.

튜브 전기로와 RTP를 이용하여 결정화시킨 박막의 비저항을 측정하여 그림 9에 나타내었다. (튜브 전기로에서 2단계로 열처리한 박막에서는 cubic Na_xWO_3 상이 나타나지 않았기 때문에 비저항을 그림에 포함시키지 않았다.) 열처리 온도 변화에 따른 비저항 변화는 상형성 거동과 연관 지어 생각해 볼 수 있는데 결정화가 충분히 이루어져 cubic Na_xWO_3 상이 나타나는 온도에서는 비저항이 대폭 감소하는 경향을 보였다. 비록 단일상은 아니지만 cubic Na_xWO_3 상이 형성된 박막은 비저항이 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 대로 우수한 전기전도를 나타내었다.

4. 결론

집적화 센서 및 액츄에이터 소자의 전극막으로 적용하기 위한 cubic $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 박막을 rf 스퍼터법으로

제조하고자 하였다. 우선 일반적인 고상반응법을 사용하여 분말 스퍼터 타겟을 합성하였다. 환원분위기 하소가 필요하여 5% H_2/Ar 분위기 하소를 실시하였으나 cubic $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 단일상 분말을 얻을 수 없었다. 다른 방법으로 대기분위기에서 하소하여 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 과 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 을 만든 후 5% H_2/Ar 환원분위기로 추가 열처리하여 상 전이시키는 2단계 하소를 통해 cubic $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 단일상 분말을 합성할 수 있었으며 이 분말을 타겟으로 사용하였다. 준비된 타겟으로부터 rf 스퍼터 증착을 실시하였다. 증착 직후 박막은 비정질 상태였으며 튜브 전기로와 RTP를 사용하여 결정화를 시도하였다. 튜브 전기로를 사용한 Ar 분위기 후속 결정화 열처리를 통하여 cubic Na_xWO_3 상을 합성할 수 있었으나 단일상을 얻기는 어려웠다. 스퍼터 타겟 제작에 적용한 대기분위기-수소분위기 2단계 하소와 동일 조건으로 열처리하였을 시는 Na가 하지 SiO_2/Si 기판으로 확산하여 부분적으로 유실됨으로써 x가 약 0.3 조성에서 나타나는 TET II 구조의 Na_xWO_3 상이 형성되는 결과를 보였다.

증착막과 기판 간 상호 확산을 최소화하기 위하여 Ar 분위기와 진공분위기에서 RTP 결정화 처리를 실시하였다. RTP의 경우 800°C 이상의 온도에서 결정화가 이루어졌으며 튜브 전기로 열처리 결과와 유사하게 주로 cubic Na_xWO_3 결정상이 나타났으나 일부 WO_2 상이 혼재되어 있었다. 이상의 결과로부터 cubic $\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$ 단일상 박막을 얻기는 어렵다는 것을 알 수 있었다. 그러나 비록 단일상은 아니지만 cubic Na_xWO_3 상이 형성된 박막은 비저항이 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 대로 우수한 전기 전도 특성을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] Ph. Labbe, *Key Eng. Mater.*, 68, 293 (1992).
- [2] R. Clarke, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1550 (1977).
- [3] S. Raj, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, A. Chakraborty, D. D. Sarma, P. Mahadevan, S. Oishi, W. H. McCarroll, and M. Greenblatt, *Phys. Rev. B*, 75, 155116-1 (2007).
- [4] L. D. Muhlestein and G. C. Danielson, *Phys. Rev.*, 158, 825 (1967).
- [5] P. A. Lightsey, D. A. Lilienfeld, and D. F. Holcomb, *Phys. Rev. B*, 14, 4730 (1976).
- [6] S. H. Lee and H. J. Sun, *J. KIEEME*, 25, 602 (2012).
- [7] J. Guo, C. Dong, L. Yang, and G. Fu, *J. Solid State Chem.*, 178, 58 (2005).